This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

POWERED BY Dialog

ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Publication Number: 02-247278 (JP 2247278 A), October 03, 1990

Inventors:

- SHOJI HIROSHI
- HOSOKAWA TADASHIO
- AZUMA HISAHIRO

Applicants

• IDEMITSU KOSAN CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 01-068387 (JP 8968387), March 20, 1989

International Class (IPC Edition 5):

- C09K-011/06
- H05B-033/14

JAPIO Class:

- 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY--- Other)
- 43.4 (ELECTRIC POWER--- Applications)
- 44.9 (COMMUNICATION--- Other)

Abstract:

PURPOSE: To obtain a novel organic electroluminescence element having excellent heat resistance, high luminance and good stability and exhibiting green luminescence and capable of preparing in good yield by using a specific compound as a luminescent material.

CONSTITUTION: The aimed element obtained by using a compound (e.g. a compound expressed by formula II) expressed by formula I (R(sup 1) and R(sup 2) are alkyl, alkoxy, cyano or (substituted) aryl; R(sup 3) and R(sup 4) are (substituted)-heterocyclic group or aryl; Ar is (substituted)-arylene; R(sup 1) and R(sup 3), and R(sup 2) and R(sup 4) may each form (substituted)-ring structures by coupling with each other). (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: C, Section No. 789, Vol. 14, No. 566, Pg. 146, December 17, 1990)

JAPIO

© 2001 Japan Patent Information Organization. All rights reserved. Dialog® File Number 347 Accession Number 3271778

THIS PAGE BLANK (USPTO)

@ 公 開 特 許 公 報 (A)

平2-247278

DInt. Cl. 3

庁内整理番号 識別記号

❸公開 平成2年(1990)10月3日

C 09 K 11/06 H 05 B 33/14

7043-4H 6649-3K Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全15頁)

60発明の名称

エレクトロルミネツセンス業子

頤 平1-68387 ②特

頭 平1(1989)3月20日 223出

勿発 明 者

林 東 海

弘. 游 地

团発 明者 何発 明

勿出 願

細 Ж

久

東 者

洋 出光興産株式会社

弁理士 久保田 藤郎 四代 理

千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内 千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内 千葉県君津郡袖ケ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

明 細

1. 発明の名称

エレクトロルミネッセンス素子

- 2. 特許請求の範囲
- 1 発光材料として、一般式

... (1)

(式中のR'及びR'は、それぞれアルキル基、ア ルコキシ基、シアノ基又は置換基を有する若しく は有しないアリール苗、R.*及びR*は、それぞれ 置換益を有する若しくは有しない複素環式蒸又は アリール基、Arは配換益を有する若じくは有し ないアリーレン基であって、R 'とR'及びR'と R·はたがいに結合して置換器を有する若しくは 有しない飽和又は不飽和の環構造を形成していて もよい)

で設される化合物を用いたにとを特徴とするエレ

クトロルミネッセンス宏子。

- 1 一般式(I)で表される化合物から成る発光 層を有する請求項1記載のエレクトロルミネッセ ンス累子。
- 1 発光層を一対の電極間に介在させて成る請求 項2記載のエレクトロルミネッセンス選子。
- Ⅰ 陽極、正孔法入層、発光滑及び険極の順に彼 層して成る請求項3配数のエレクトロルミネッセ ンス虫子、
- 5 陽極、正孔注入階、発光層、電子往入層及び **陰極の顧に積層して成る請求項3記載のエレクト** ロルミネッセンス衆子。
- 3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は新規な有扱エレクトロルミネッセンス 業子に関するものである。さらに詳しくいえば、本 発明は、耐熱性に優れ、非留りよく作製しうる高輝 度で安定性の良好な緑色発光の有機エレクトロル ミネッセンス索子に関するものである。

【従来の技術】

近年、エレクトロルミネッセンス案子(以下、 E L 煮子と略称する)は自己発光のため視認性が 高く、かつ完全固体来子であるため、耐御駆性に 優れるなどの特徴を有することから、各種表示装 度における発光素子としての利用が住目されてい る。

このEL素子には発光材料に無機化合物を用いて成る無機EL素子と有機化合物を用いて成る有機BL素子とがあり、このうち、有機BL素子は印加電圧を大幅に低くしうるために、その実用化研究が積極的になされている。

前記有機BL素子の排成については、陽極/ 発光層/陰極の構成を基本と、これに正孔性入層 や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極/正 孔往入層/発光層/陰極や、陽極/正孔住入層/ 発光層/電子注入層/陰極や、陽極/正孔住入層/ 免光層/電子注入層/陰極などの情感のものが知 られている。額正孔住入層は、陽極より住入され た正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電 子往入層は陰極より注入された電子を発光層に伝 遠する機能を有している。そして、額正孔往入層

しかしながら、前記(1)及び(2)のBL素 子においては、低電圧で高雄度の発光が得られているものの、発光材料として用いられるB-ヒドロキシキ!リンの300℃程度以上の風度では容易に熱分解するため、蒸着の際、蒸煮深の温度を300℃程度以下と蒸発速度ぎりぎりに低く抑え を発光層と脳極との間に介存させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に換極又は電子注入層より注入された電子は、該発光層と正孔柱入層の界面に存在する電子の課壁により、この発光層内の界面に 難 僕 され発光効率が上がることが知られている [「アプライド・フィジックス・レターズ」第51巻、第913ページ(1987年)]。

一方、前記有機EL素子においては、有機発光層に電子を注入するには、使用される陰極が仕事関数の低いものほど有利であり、例えばナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム、リチウムなど、仕事関数が40V以下の金属から成る陰極を用いた葉子は歴史的に有名な公知のことである。 [「エレクトロニック・プロセシーズ・イン・オルガニック・クリスタルズ(Eiectric Processes inOrssnic Crystals)」パーガモン・プレス、ニュー・ヨーク(1981年)〕。

このような有機EL索子としては、例えば(1)

る必要があって、漢子作製条件が難しくしかも度 着速度が遅いので素子の生度性の低下を免れない などの問題がある。また、存譲性に緩れた発光層 の材料を選定しなければ素子は高性能を発揮しえ ないという点を容寒しなければならない。

一方、(3)のEL素子においては、ホスト物質には、正孔と電子を外部から住入できるもの、例えば好ましい化合物として8-ヒドロキシキノリンのAΦ類体が、また、世光性物質には、正孔と電子の再結合に応答して発光できるもの例えば公知の蛍光性色素が用いられている。

この場合、発光帯(発光層)がもつべき注入機能(電界印加により勝極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、かつ電極又は電子注入層より電子を注入できる機能)、軸送機能(正孔及び電子を電界により軸送することのできる機能)及び発光機能(正孔と電子の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能)のうち、往入機能、軸送機能及び発光機能の一部はホスト物質が担い、該世光性物質は発光機能の一部のみを分担するこ

とから、飲ホスト物質に微量(5 モル%以下) 含有させている。このような構成のEL妻子は、 1 0 V程度の印加電圧で 1 0 0 0 c d / m [®]程度の 高輝度で、数色より赤色領域の発光を可能として

しかしながら、このEL素子は、ホスト物質として、通常8-ヒドロキシキノリンが用いられているため、前記(1)及び(2)のEL素子と同様の問題点を有している。

有機 E L 菜子に ジスチルベンゼン 誘導体を用いることについて 放れている 文献として米国特許 第4,6 7 2 2 6 5 号明 網書、同4 . 7 2 5 . 5 3 1 号明網書、同4 . 7 3 4 . 3 3 8 号明細書、 同4 . 7 3 4 . 3 3 8 号明細書、 同4 . 7 3 5 . 8 2 0 号明細書などがある。 前記明細書などがある。 前記明細書などがある。 前記明細書には、 電子受容性の電気的発光性化合物よりなる層と電子供与性の電気的発光性化合物よりなる層の二層の 環層を発光層とした基本構成を用いる。 この電気 間積 造の E L 素子が開 示されている。 ここで電気的発光性化合物は、高い発光量子効率を有する

せずとも、発光層としてジステルペンゼン誘導体 からなる薄膜が機能しうることは何の技術開示も ない。

(発明が解決しようとする蹂躪]

本発明は、このような従来の低電圧で高輝度の 発光が可能な有機BL架子における問題を解決し、 耐熱性及び神譲形成性に優れ、歩留りよく作製し うる高輝度で安定性の良好なBL聚子を提供する ことを目的としてなされたものである。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは前記目的を達成するために観覚研究を重ねた結果、ある特定構造のスチルベン系化合物が、発光層として必要不可欠な往入機能、輸送機能及び発光機能を非像し、かつ耐熱性及び等膜性に優れていて、蒸着温度に加熱しても、酸化合物は、何ら分解せず、均一な微結晶粒からなる緻密な頃が形成できる上、対向電極(金属)形成時にピンホールが発生しにくいことから、酸化合物を発光材料として用いることにより、歩留りよくEL素子が得られ、しかもこのEL案子は、低

とともに、外部抵動を受けやすい = 電子系を有し、 電気的効點が可能な化合物である。

しかしこれらにおいては、発光層は2層の復居とすることが必須であり、この2層を形成する電子供与性化合物と受容性化合物の励起額体の形成に代表される2層の界面付近における各種相互作用による発光であり、界面の状態に発光性能は大きく依存するため、作製条件が難しく、界面の劣化による発光の減少が著しいという問題点を保有する。

上記の電気的発光性化合物の例として、1.4 ーピス(2ーメチルスチリル)ペンゼン及びその アルキル基、アルコキン菌、アミノ基などの産後 体の名が起散されている。しかし、これらの化合物を用いた菓子の発光性能については何の関示も ない。また前記のように発光層での発光起源は 2層の雰面での相互作用によるものとしているの で、発光機能を2層界面での励起静体によるの と特定化した発明である。この特定化された発光 機能によらずに、すなわち発光層を2層の構造と

電圧の印加で高輝度の育緑色より緑色までの安定な発光が得られることを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、発光材料として、一般式

... (1)

(式中のR'及びR"は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、シアノ基又は置換基を有する若しくは有しないでリール基、R'及びR'は、それぞれ置換基を有する若しくは有しない複葉環式基又はアリール基、Arは置換基を有する若しくは有しないアリーレン基であって、R'とR'及びR'とR'はたがいに結合して置換基を有する若しくは有しない数和又は不益和の環構造を形成していてもよい)

で表される化合物を用いたことを特徴とするエレ クトロルミネッセンス案子を提供するものである。 以下、木発明を詳細に説明する。

本発明のE L 菓子においては、発光材料として、 一般式 .

... (1)

(式中のR'、R^{*}、R¹、R⁴及びArは前記と同じ意味をもつ)

で丧される化合物が用いられる。

これらの化合物はジスチルペンゼン類似の骨格を有し、固体状態において蛍光性を示し、かつ電子と正孔の移動性も良好であり、酸ジスチルペンゼン類似の骨格の非役性により、イオン化エネルギーが小さく、電子親和力が大きいので、電極などからの電荷の注入が容易であるという特性を有している。

的記一般式(1)において、R'及びR'は、それぞれメチル茲、エチル茲、プロピル茲、ブチル茲、カケル茲、メトキシ茲、

などのアミノカルポニル基、水散素、ナフテルオ キシカルポニル基、キシリルオキシカルポニル基、 フェノキシカルポニル基などのアリールオキシカ ルポニル基、メトキシカルポニル基、エトキシカ ルポニル基、ブトキシカルポニル基などのアルコ キシカルポニル基、さらには一般式

(式中のR*及びR*は、それぞれ水業原子、メチル基、エチル基、ブロビル芸、ブチル基などのアルキル基、アセチル基、フェニル 芸又はトリル基、キシリル基などの置換フェニル 芸であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよく、また、たがいに結合して置換、無置換の質和五具環又は釣和六貝環を形成していてもよい)

エトキシ苗、プロポキシ基、プトキシ蓋などのア ルコキシ芸、シアノ芸又はアリール基であって、 **酸アリール蒸はフェニル、ナフチル、アントニル** などであり、これらは下記の各種置換基を有して いてもよいし、有さなくてもよい。このアリール **英の屋換装としては前記の特性が損なわれない鞄** 聞で各種量換益が導入されてよい。例えばハロゲ ン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチ ル益などのアルキル益、メトキシ基、エトキシ基、 プロポキシ蓋、プトキシ蓋などのアルコキシ蓋、 ホルミル苗、アセチル苗、プロピオニル苗、ブチ リル基などのアシル差、アセチルオキシ基、プロ ピオニルオキシ幕、プチリルオキシ基などのアシ ルオキシ蓋、アセチルアミノ蓋、プロピオニルア ミノ茲、プチリルアミノ益などのアジルアミノ茲、 ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、 フェノキシ基、トリルオキシ基などのアリールオ キシ蓝、シアノ蓝、カルポキシル蓝、ピニル蓝、 スチリル基、アニリノカルポニル基、ジメチルア ミノカルポニル基、カルバモイル基、アラニル基

で表されるアミノ益などが挙げられる。また、数 R '及びR'は同一であってもよいし、たがいに異 なっていてもよい。

さらにアリール基を建換する建換基の間で結合 し、産換、無震換の処和五員環又は六員環を形成 してもよい。

前記一般式(I)におけるR*及びR*は、それぞれ後末環式 A 又はフェニル、ナフチル、アントニルなどのアリール基であって、これらい。 放牧者 まなどのでもよい 人 スピリジル A スピリジル A スピリジル A スピリジル A スピリジル A スピリンル B スピール B などが A しんる B などの C スピール B なっていてもよい。

さらに、前記R'とR'及びR'とR'はたがいに 結合して、置換蓋を有する若しくは有さない飽和 又は不飽和の境構造を形成していてもよい。

前記一般式(I)におけるArはアリーレン基 であって、置換器を有していてもよいし、有さな、 くてもよく、また、敗産換基としては、前配の特 性が損なわれない範囲で各種厳換蓋が導入されて よい。例えばハロゲン原子、メチル基、エチル基、 プロピル芸、ブナル芸、シクロヘキシル芸などの アルキル茲、メトキシ苗、エトキシ苗、プロポキ シ茲、プトキシ苗などのアルコキシ基、ホルミル 益、アセチル益、プロピオニル基、ブチリル基な どのアシル茎、アセチルオキシ基、プロピオニル オキシ盆、ブチリルオキシ盆などのアシルオキシ 兹、アセチルアミノ笛、プロピオニルアミノ萬、 プチリルアミノ基などのアシルアミノ基、ペンジ ル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェノ キシ苗、トリルオキシ苗などのアリールオキシ苗、 シアノ茲、カルポキシル茲、アニリノカルポニル 益、ジメチルアミノカルポニル益、カルパモイル

高、アラニル基などのアミノカルボニル基、水酸 基、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカ ルボニル基、キシリルオキシカルボニル基などの アリールオキシカルボニル番、メトキシカルボニ ル基、エトキシカルボニル路、ブトキシカルボニ ル基、さらには前記一般式(II)で表されるアミ ノ基などが挙げられる。

またアリーレン基を歴典する最換基の間で結合 し、優換、無限換の窓和五角環又は六負環を形成 してもよい。

このような一般式 (1) で表される化合物の具体例としては、次に示すものを挙げることができる。

(1)

(21)

本発明のBL案子における発光層は、前記一般 式 (I) で表される化合物を、例えば蒸着法、ス ピンコート法、キャスト法などの公知の方法によ

した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる 輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光 個内部に提供し、これを発光につなげる発光機能 などを有している。なお、正孔の住入されやすさ と、電子の住入されやすさに違いがあってもよい し、正孔と電子の移動度で突される輸送能に大小 があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動す ることが好ましい。

この発光層に用いる前記一般式(I)で表される化合物は、一般にイオン化エネルギーが5.0 e V 極度より小さいので、適当な陽極金属又は陽極化合物を選べば、比較的正孔を注入しやすいし、また電子規和力は2.8 e V 程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい上、電子、正孔の陰送級能も緩れている。さらに固体状態の強光性が強いため、敗化合物やその会合体又は結晶などの電子と正孔の再結合時に形成された励起状態を光に変換する能力が大きい。

本発明のEL素子の構成は各種の題様があるが、

このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常 5 n m ないし 5 μ m の範囲で送ばれる。

本発明のR L 素子における発光層は、 (1) 電界印加時に、隔極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、 (2) 注入

基本的には、一対の電極(陽極と陰極)間に、前記発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔往入層や電子往入層を介在させればよい。 具体的には(1)隔極/発光層/陰極、(2)隔極/正孔往入層/発光層/陰極、(3)隔極/正孔往入層/発光層/電子往入層/陰極などの構成を挙げることができる。該正孔往入層や電子注入層は必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。

また、前記構成の案子においては、いずれも基 板に支持されていることが好ましく、験基板につ いては特に制限はなく、従来有機 B L 案子に (成用 されているもの、例えばガラス、透明プラスチッ ク、石英などから成るものをもちいることができ る。

本発明の有後EL素子における陽極としては、 仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電 気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質と するものが行ましく用いられる。このような電極 物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、 1 TO、SnOi、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を熟 独やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形 成させることにより作製することができる。この 電後より発光を取り出す場合には、透過率を10 %より大きくすることが望ましく、また、電極と してのシート抵抗は数百0/O以下が舒ましい。 さらに護厚は材料にもよるが、通常10nmない し1μm、好ましくは10~200nmの範囲で 選ばれる。

・ 陽極から正孔が往入された場合、 該正孔を週切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば 10°~10°V/cmの電界印加時に、少なくとも 10-°cm*/V・Sの正孔移動度をもつものが好適である。

ト抵抗は数百の/ロ以下が好ましく、頭厚は通常 10nmないし1µm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、本発明の東子においては、該陽循又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが発光を透過し、取り出す効率がよいので好ましい。

本発明のBL案子の検成は、前記したように、各種の類様があり、前記(2)又は(3)の検尿のEL案子における正孔住入層(正孔住入論と層)は、正孔伝達化合物から成る層であって、語を伝達より、これを発光層との間に正孔は入層を過程と発光層とののでは、変光性のより、よって電子の対域に正孔により、まれた電子の対域に正孔により、この上、発光層と、この発光を表表を表表となる。

前記正孔住入層に用いられる正孔伝達化合物 は、電界を与えられた2個の電極関に配置されて

3.567.450 号明细带、 同3,180,703 号明细言、同3,240,597号明细書、同 3,658,520号明細書、同4,232,103 号明細書、同4、175、961号明細書、 同4.012.376号朗细雪、特公昭49-3 5 7 0 2 号公報、 同 3 9 ~ 2 7 5 7 7 号公 報、特別的55-144250号公報、同56-1 1 9 1 3 2 号公報、同 5 6 - 2 2 4 3 7 号公 報、西独特許第1,110,518号明細書などに 記載のもの)、アミノ産換カルコン誘導体 (米国特許第3,526,501号明囲書などに記 枝のもの)、オキサソール筋導体(米国特 許第3,257,203号明細書などに記載のも の)、ステリルアントラセン誘導体(特別昭56 - 4 6 2 3 4 号公報などに記載のもの)、フルオ レノン誘導体(特別昭54-110837号公報 などに記載のもの)、ヒドラゾン防導体(米国特 **阶第3,717,462号明細書、特開昭54**-5 9 1 4 3 号公報、同 5 5 - 5 2 0 6 3 号公報、 同55~52064号公银、同55~46760

5 4 - 6 4 2 9 9 号公報、同 5 5 - 7 9 4 5 0 号 公報、同 5 5 - 1 4 4 2 5 0 号公報、同 5 6 -1 1 9 1 3 2 号公報、同 6 1 - 2 9 5 5 5 8 号公報、同 6 1 - 9 8 3 5 3 号公報、同 6 3 -2 9 5 6 9 5 号公報などに記載のもの)、特に誤 労香波第三級アミン化合物を用いることが行まし

数ポリフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1・10・15・20ーテト
ファェニルー21H・23Hーポルフィン銅
(II)、1・10・15・20ーテトラフェニル
ー21H・23Hーポルフィン頭鉛(II)、
5・10・15・20ーテトラキス(ベンタフルオ
ロフェニル)ー21H・23Hーポルフィン、シ
リコンフタロシアニンオキシド、アルミニウム
フタロシアニンクロリド、フタロシアニン(無金
瓜)、ジリチウムフタロシアニン、鍋テトラメチ
ルフタロシアニン、 頭フタロシアニン、 鉛フタロ
ンアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、

母公報、何55-85495号公報、何5711350号公報、何57-148749号公報
などに記載されているもの)、スチルベン野事体
(特明昭61-210363号公報、何61228451号公報、荷61-14642号公報、
何61-72255号公報、何62-47646
号公報、荷62-36674号公報、阿6210652号公報、何62-30255号公報、
阿80-93445号公報、阿60-94462
号公報、荷60-174749号公報、同60176052号公報などに記載のもの)などを挙
げることができる。

本発明においては、これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特別昭 6 3 -2 9 5 8 9 5 号公報などに記載のもの)及び汚族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第 4 . 1 2 7 , 4 1 2 号明細書、特別昭 5 3 - 2 7 0 3 3 号公報、同 5 4 - 8 8 4 4 5 号公報、同 5 4 - 1 4 9 6 3 4 号公報、同

マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチル ファロシアニンなどが挙げられる。また該芳香 族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物 の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェ ニルー4,4'ージアミノピフェニル、N,N'ージ フェニルーN,N゚ージ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4 ージーヮートリルアミノフェニル)プロパン、 1,1-ピス(4-ジーゥートリルアミノフェニ ル) シクロヘキサン、N,N,N'.N゚-テトラー p-トリルー4.4'-ジアミノピフェニル、 1.1-ビス(4-ジーゥートリルアミノフェニ ル)- 4 ーフェニルシクロヘキサン、ピス(4 ~ ジメチルアミノー2-メチルフェニル) フェニ ルメタン、ビス (4-ジーpiトリルアミノフェ ニル)フェニルメタン、N.N'ージフェニルー N.N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4.4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェ ニルー4.4'ージアミノジフェニルエーテル、 4,4゚ーピス(ジフェニルアミノ)クオードリ

フェニル、N,N,N-トリ (p-トリル) アミン、 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4 (ジ-p-トリルアミノ) スチリル) スチルベン、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニ ル) ベンゼン、3-メトキシー4'-N,N-ジ フェニルアミノスチルペン、N-フェニルカルパ ソールなどが挙げられる。

本発明案子における数正孔住入層は、これらの 正孔伝達化合物 1 種又は 2 種以上から成る 1 層で 構成されていてもよいし、あるいは、前配層とは 別種の化合物から成る正孔住入層を復層したもの であってもよい。

一方、前記(3)の換成のBL素子における電子住入僧(電子住入輸送層)は、電子伝達化合物から成るものであって、陰極より住入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子伝達化合物の好ましい例としては、

ブリント(Polymer Preprints)、ジャパン」第37巻、第3号、第681ページ (1988年)などに記載のもの)、あるいは

などの化合物 [「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (J.Apply.Phys.)」第27巻、 L 269 (1988年) などに記載のもの] や、アントラキノジメタン誘導体 (特別昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同61-225151号公報、同61-233750号公報、同63-104061号

などのニトロ登扱フルオレノン誘導体、

などのチオピランジオキシド語導体、

などのジフェニルキノン誘導体【「ポリマー・ブレ

公 報 などに記載のもの)、フレオレニリデンメタン誘導体(特階 昭 6 0 - 6 9 6 5 7 号公報、同 6 1 - 1 4 3 7 6 4 号公報、同 6 1 - 1 4 8 1 5 9 号公報などに記載のもの)、アントロン誘導体(特別 昭 6 1 - 2 2 5 1 5 1 号公報、同 6 1 - 2 3 3 7 5 0 号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

次に、本発明の有後BL素子を作製する好適な 方法の例を、各様成の素子それぞれについて足り する。前記の陽極/発用/陰極でれたのの最極/発明すると、なる当なから正確的質が、例えば陰極がある。 上に、所望の電極的質、例ましくは10~200 の所で、所望の電極的で、のはは10~200 のので、ののではなりで、ないのではは10~200 ののがなどの方法により形成させ、のののかでは、ののかでは、のかではなり形成である。 は発光材料の薄膜化の方法としている。 は発光材料の薄膜化の方法としている。 は発光材料の薄膜化の方法、流着法、があるが の質な膜が得られやすく、かつビンホールが

生成しにくいなどの点から、高着法が好ましい。 **放発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場** 合、その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有 機化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構 造、会合構造などにより異なるが、一般にポート 加熱區度50~400℃、真空度10~4~10~4 Pa、高着速度0.01~50nm/sec、基 板温度 − 50 ∼ + 300℃、膜厚 5 ヵmないし 5 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。次にこ の発光層の形成後、その上に隣種用物質から成 る薄膜を、1 μ m 以下、好ましくは50~200 nmの範囲の誤厚になるように、例えば蒸着やス パッタリングなどの方法により形成させ、険概を 設けることにより、所望の有機EL素子が得られ る。なお、このEL第子の作製においては、作製 順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製 することも可能である。

次に、陽極/正孔性入腹/発光層/陰極から成るE L 素子の作製法について説明すると、まず、 脇極を前記のE L 素子の場合と同様にして形成し

子往入層、発光層、正孔住入層、脇極の以に作製 してもよい。

このようにして得られた本発明の有機 B L 素子に、 直流電圧を印加する場合には、 陽極を十、 陰極を一の極性として電圧 5 ~ 4 0 V 稠度を印加すると、 発光が透明又は半透明の電極優より 観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じない。さらに、 交流電圧を印加する場合には、 陽極が一の 決強になったときのみ発光する。なお、 印加する交流の 波形は任意でよい。

[穿炼例]

大に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

2 5 mm× 7 5 mm× 1 . 1 mmのガラス基板上に、 I T O を蒸着法にて 1 0 0 n m の厚さで製験した ものを透明支持基板とした。

この透明支持基板を市販の蒸着装置[日本真

たのち、その上に、正孔伝達化合物から成る符膜を蒸着法などにより形成し、正孔往入層を設ける。この係の蒸着条件は、前記発光材料の得膜形成の蒸着条件に準じればよい。次に、この正孔往入層の上に、順次発光層及び陰極を、前記EL案子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL案子が得られる。なお、このEL案子の作製においても、作製原序を逆にして、陰極、発光層、正孔往入層、陽極の順に作製することも可能である。

空技術 (称) 製」の基板ホルダーに固定し、一方モリブデン製の抵抗加熱ポートに、N・N・・ジフェニル・N・N・・ジフェニル (3 ーメチルフェニル)ー4・4・・ジアミノビフェニル (TPDA) 200 agを入れ、さらに別のモリブデン製ポートに1・4・ビス (2・2・ジフェニルビニル) ペンゼン【DPVB、式 (1)の化合物】 200 agを入れて、真空槽を1×10・Paまで減圧した。その後TPDA入りの前記ポートを215~220でまで加熱し、TPDAを蒸着速度0・1~0・3am/accが明晰を設けた。この際の基板温度は変温であった。

次に、これを真空指より取り出すことなく、 該正孔往入屋の上に、もう一つのポートより DPVBを発光層として、60 nm 積層蒸積した。 蒸着条件はポート固度が365~370℃、蒸着 速度は0.1~0.2 nm/sec、基板温度は富 気であった。

次に、これを真空槽より取り出し、赎死光層

の上にステンレススチール製のマスクを設置し、 再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン 製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリボン 19を 入れ、一方、真空植中心部蓋板ホルダー下に位 屋する電子ビーム蒸着用電子銃のケーゲットと して網のペレットを装着した。その後真空槽を 2×10⁻¹Paまで波圧してから、電子ビーム拡 若法により鍋を0.03~0.08 nm/secの 瓜渚速度で、同時に抵抗加熱法により、モリブデ ンポートからマグネシウムを1.7~2.8 nm/ весの蒸煮速度で蒸着を開始した。この際、電 子飲のフィラメントのエミッション電流は200 ~ 2 3 0 m A、加速電圧は 4 k V であり、また、 ポートの温度は500位程度であった。このよう な条件で、マグネシウムと蛸の混合金属電板を発 光層の上に70mm積層蒸着し対向電極とした。

このようにして作製されたEL 菓子に、ITO 電価を隔極、マグネシウム/銅電極を陰極として、 直流 19 Vを印加したところ、電流が 9 1 m A / cm²流れ、膏穀色発光を得た。ビーク波長は分光

n m/s e c で透明基板上に蒸着して、腹厚 7 5 n m の正孔往入層を設けた。この際の基板型度は 室屋であった。

次に、これを真空指より取り出すことなく、 該正孔住入層の上に、もう一つのポートより MPVBを発光層として、60nm積層蒸着した。 蒸着条件はポート温度が365℃、蒸着速度は 0.1~0.2nm/sec、基板温度は空温で あった。

次に、これを真空相より取り出し、放発光層の上にステンレススチール裂のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシクムリポン1gを入れ、一方、其空槽中心部基板ホルダー下に位置する電子ビーム蒸着用電子鉄のターゲットとして銅のペレットを装着した。その後真空補を2×10-1Paまで減圧してから、電子ビーム蒸着法により網を0.03~0.08 nm/secの蒸漕速度で、同時に抵抗加熱法により、モリブデンポートからマグネシウムを1.7~2.8 nm/

例定により 4 9 1 n m であり、発光項配は 8 8 0 c d / a * であった。

なお、発光は均一に面発光になっており、発光 層に電気的ピンホールがないことが確認された。 また、発光は極めて安定していた。 実施例 2

2 5 mm× 7 5 mm× 1 .1 mmのガラス技板上に、 1 T O を蒸着法にて 1 0 0 n m の厚さで製顔した ものを透明支持基板とした。

この透明支持基版を市販の広着装置 【日本真空技術 (株)製】の基板ホルダーに固定し、一方モリブデン製の抵抗加熱ボートに、N・N・ージフェニル・N・N・ージ(3 ーメチルフェニル)・4・4・ージアミノピフェニル(TPDA) 200mgを入れ、さらに別のモリブデン製ポートに1・4ービス(2ーメチルー2ーフェニルピニル)ベンゼン(MPVB、式(4)の化合物】 200mgを入れて、真空積を1×10⁻¹Paまで液圧した。その後TPDA入りの前記ボートを215~220でまで加熱し、TPDAを蒸煮速度0・1~0・3

secの蒸滑速度で蒸滞を開始した。この駅、電子鉄のフィラメントのエミッション電流は200~230mA、加速電圧は4kVであり、また、ポートの温度は500℃程度であった。このような条件で、マグネシウムと傾の混合金属電極を発光層の上に70nm被層蒸潜し対向電極とした。

このようにして作製されたEL素子に、ITO 電磁を隔極、マグネシウム/網電極を除摘とし て、匝流20Vを印加したところ、電流が238 mA/c=*流れ、緑色発光を得た。ピーク波長は 分光測定により512nmであり、発光輝度は 1100cd/=*であった。

なお、実施例1と同様に、発光は発光面内で均一であり、極めて安定した緑色であった。

突施例3

2 5 mm× 7 5 mm× 1 . 1 mmのガラス蒸板上に、 1 T O を蒸着法にて 1 O O n m の厚さで製設した ものを透明支持基板とした。

この透明支持拡板を市販の蒸着装置(日本真空 技術(株)製)の基板ホルダーに固定し、一方モリ ブデン製の抵抗加熱ポートに、 N・N・一ジフェニルーN・N・一ジ(3ーメチルフェニル)- 4・4・一ジアミノビフェニル(TPDA) 200mgを入れ、さらに別のモリブデン製ポートに1・4ーピス(2・2ージーpートリルビニル)ペンゼン(DTVB、式(3)の化合物)200mgを入れて、 真空増を1×10~1Paまで液圧した。 その後TPDA入りの前記ポートを215~220℃まで加熱し、 TPDAを蒸着速度0・1~0・3nm/s・cで透明基板上に蒸着して、 膜厚70nmの正孔性入層を設けた。この際の基板温度は 宝温であった。

次に、これを真空指より取り出すことなく、 該正孔注入層の上に、もう一つのポートより DTVBを発光層として、60nm被層蒸着した。 煮着条件はポート温度が365~370℃、蒸着 速度は0.1~0.2 nm/sec、基板温度は重 因であった。

次に、これを真空指より取り出し、鉄発光層 の上にステンレススチール製のマスクを設置し、

9 8 0 c d / a ? で あった。

なお、発光状態は、発光面内で均一であり、極 めて安定していた。

- 実施例 4 -

 再び芸板ホルダーに固定したのち、モリブデン 盤の抵抗加熱ポートにマグネシウムリポン19を 入れ、一方、真空槽中心部基板ホルダー下に位 置する電子ピーム広着用電子銃のターゲットと して組のペレットを装着した。その後其空標を 2×10~1Paまで该圧してから、覚子ピーム点 着法により倒を0.03~0.08 nm/secの 蒸着速度で、同時に抵抗加熱法により、モリブデ ンポートからマグネシウムを 1 .7 ~ 2 .8 n m/ весの茂治速度で茂治を開始した。この際、見 子銃のフィラメントのエミッション電流は200 ~230m A、加速電圧は4kVであり、また、 ポートの温度は500℃程度であった。このよう な条件で、マグネシウムと銅の混合金属電框を発 光層の上に70ヵm技際高着し対向電極とした。 このようにして作製されたEL素子に、ITO 電極を隔極、マグネシウム/銅電板を胎板とし て、直流20Vも印加したところ、電流が119 m A / cm²流れ、青緑色発光を得た。ピーク放長

変旗であった。

次いで、真空槽を大気圧に戻し、これら2つのモリブデン製ポートを真空槽より取り出し、代わりに(3 *, 4 *: 3 , 4 , 5 : 1 0 *, 9 *: 3 ', 4 ', 5 ')
ージビリジノ(1 , 2 - a : 1 ', 2 ' - a ') ビスペンソイミダゾールー 8 , 1 8 - ジオン 2 0 0 agを入れたモリブデン製ポートを真空槽へセットした。その後、真空槽を 2 × 1 0 ** P a まで液圧して、前記ボートを 5 0 0 ** 0 まで加熱し、放発光層の上に電子往入層として放物質を 6 0 n m 核層蒸着した

は分光測定により487mmであり、発光輝度は

その後、真空槽を大気圧に戻し、基板ホルダーから、前記積層サンプルをいったんはずしてから、ステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定したのち、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムリポン19を入れ、一方、真空標中心部基板ホルダー下に位置する電子ピーム蒸着用電子錠のターゲットとして飼のペレットを装着した。その後真空槽を2×10~1Paまで灰圧してから、電子ビーム蒸



着法により網を0.03~0.08 nm/secoの

高滑速度で、同時に抵抗加熱法により、モリブデ
ンポートからマグネシウムを1.7~2.8 nm/
secの蒸着速度で蒸着を開始した。この際、電子銃のフィラメントのエミャション電流は200~230mA、加速電圧は4kVであり、また、ポートの温度は500℃程度であった。このような条件で、マグネシウムと網の混合金属電極を発光層の上に100nm限層蒸着し対向電極とした。

このようにして作製されたEL来子に、ITO 電価を隔極、マグネシウム/網電極を陰極として、 直流19Vを印加したところ、電流が100mA /cn²流れ、突流例1と回様な青緑色発光を得た。 ピーク波長は分光測定により490nmであり、 発光輝度は1000cd/n²であった。

なお、発光状態は、実施例1と同様に均一で、 値めて安定していた。

実施例5

2 5 mm x 7 5 mm x 1 . 1 mm のガラス基板上に 1 T O を蒸着法にて 1 O O n m の厚さで製険した

の上にステンレススチール製のマスクを設置し、 ・再び基板ホルダーに固定した。 次にモリブデン製 の抵抗加熱ポートにマグネシウムリポン19を入 れ、また其空排中心部基板ホルダー下に位置する 電子ビーム蒸着用電子銃のターゲットとして銅の ペレットを抜着した。その後真空槽を2×10~ Paまで彼圧してから、電子ビーム高着法により 鋼も0:03~0.08 n m/s e e の蒸着速度で、 同時に抵抗加熱法によりモリプデンからマグネシ ウムを1.7~2.8 nm/secの蒸着速度で蒸 港し始めた。恒子錠のフィラメントのエミッショ ン電流は200~230mA、加速電圧は4kV であった。またポートの温度は500℃程度で あった。上記条件でマグネシウムと銅の混合金具 電極を発光層の上に70mm積層蒸着し対向電極 とした。この累子に1T0電極を陽極、マグネシ ウム/領電極を陰極として直流20Vを印加する と電流が190mA/cal流れ、黄色発光を得た。 ピーク波長は分光測定より594ヵmであった。 発光輝度は300cd/a³であった。

ものを透明支持基板とした。この透明支持基板を 市取の煮着装置 [日本真空技術(株)製] の基板ホ ルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポート に N . N ' - ジフェニル - N , N ' - ビス - (3 - ノ チルフェニル)-(1,1'ピフェニル)-4,4'-ジアミン (TPDA) も200g入れ、また違う モリブテン製ポートに9,9'-(1.4-フェニレ ンジメチリジン) ジフルオレン【PDMD、式 (18) の化合物] を200mg入れて、真空槽を 1×10⁻¹Paまで波圧した。その後TPDA入 りの前記ポートを215~220つまで加熱し、 TPDAを蒸費速度0.1~0.3 nm/secで 透明支持基板上に蒸着して、膜厚 6 5 n m の正孔 注入層を製膜させた。この時の蓋板温度は密温で あった。これを真空植より取り出すことなく、正 礼住入層の上に、もう一つのポートよりPDMD を発光膜として60ヵm積層蒸着した。蒸着条件 はポート温度が265~270℃で蒸着速度は 0.1~0.2 nm/sec、基板温度は室温で あった。これを真空損より取り出し、上記発光層

これらの結果から、本発明のEL素子で、高輝 度で極めて安定した青緑色から緑色の発光が得られることが分かった。

[発明の効果]

本発明のEL素子の発光材料として用いられるわち神足構造のスチルペン系化合物が、発光ととして必要不可欠な注入機能、維送機能に優れる光光と 施を嫉婦し、かつ對熱性及び薄膜性に優れる分解せ 成着位度に加熱しても、 跛化合物は、 何ら分解せず、 均一な散結晶粒の おの 放成時にピンホールと 引いることにより、 歩密りよく EL素子が得られるした ここの EL素子は、 低電圧の印加でする。

特許出別人 出光 男 座 株 式 会 社 代 理 人 弁理士 久保田 醇 郎



手統補正藝(自発)

平成2年4月5日

特許庁長官 吉田 文敬 段

1. 事件の表示

特頭平1-68387

2. 発明の名称

エレクトロルミネッセンス素子

3、 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興座株式会社

4. 代 瑾 人

⊕ I 0 4

東京都中央区京橋17目1番10号 西勘ピル5階

(7407) 弁理士 久保田 顧 邸 電話(275) 0721番



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の樹



~190℃」に訂正する。

- (8) 同第47貝下から5行目の「365~370 で」を「237~238で」に訂正する。
- (9) 同第.5.0 頁.1 行目の「室温であった。」の 後に「次に実施例1と同じ方法でDPVBを積層 した。」を加入する。

(以上)

6. 補正の内容

- (i) 明細書第4頁7行目の「「アプライド・フィジックス・レターズ」」を「「アプライド・フィズィクス・レターズ」」 針正する。
- (2) 同第5頁4~5行目の「アプライド・フィジックス・レターズ」を「アプライド・フィズィクス・レターズ」。訂正する。
- (3) 同第10頁1行目の「緑色」を「黄色」に 訂正する。
- (4) 同第37貝下から7~6行目の「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス」を「ジャーナル・オブ・アプライド・フィズィクス」に訂正する。
- (5) 同類42頁下から4行目の「365~370 で」を「152~153で」に訂正する。
- (6) 同第44頁下から6~5行目の「1.4-ピス(2-メチル-2-フェニルピニル) ベンゼ ン」を「1.4-ピス(2-パラメチルフェニル -2-ピフェニルピニル) ベンゼン」に訂正する。
- ・ (7) 同第45頁7行目の「365℃」を「180

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成6年(1994)3月1日

【公開番号】特開平2-247278 【公開日】平成2年(1990)10月3日 【年通号数】公開特許公報2-2473 【出願番号】特願平1-68387 【国際特許分類第5版】

C09K 11/06

Z 9159-4H

H05B 33/14

8815-3K

手統補正 夢(自発)

平成5年6月14日

特許庁長官 麻生 渡 殿

1. 事件の表示

特願平1-68387

2. 発明の名称

エレクトロルミネッセンス案子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光與産株式会社

4. 代 理 人

〒104 東京都中央区京橋 1 丁目 1 番10号

西勘ビル5階

(7407) 弁理士 久保田 藤 郎 電話(3275) 0721番



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の捌

6. 捕正の内容

明柳冉第44頁下から6~5行目の「1,4-

ビス (2-パラメチルフェニル-2-ピフェニル ビニル) ベンゼン」を「1,4-ビス (2-メチル-2-フェニルビニル) ベンゼン」に訂正する。 (以 上)